

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.368>



三沙湾亚硝酸氮、氨氮、磷酸盐的异常、机制及影响

林沐东¹, 于俊杰^{2*}, 刘晓强¹, 牛淑杰¹, 同萌¹, 郭慧婷¹, 李茂田^{1,3}

1. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200241
2. 中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏南京 210016
3. 崇明生态研究院, 上海 202162

摘要: 闽东三沙湾是最典型的多河流汇入的封闭型海湾, 是世界上最大的大黄鱼网箱养殖基地和全国最主要的渔业养殖基地之一, 多次调查却发现该湾藻类生产量远低于其他海湾, 呈现“营养多藻类少”独特的生态特征, 但都没有深入讨论其机制。本研究 2018—2020 年采用定点和大面走航方式, 调查了 5 项营养盐(活性硅酸盐($\text{SiO}_3\text{-Si}$)、硝酸氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝酸氮($\text{NO}_2\text{-N}$)、氨氮($\text{NH}_4\text{-N}$)、活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$))的潮汐运动及空间分布, 结果发现:(1)流域输入导致 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 落憩浓度大于涨憩浓度, 并从岸向湾内随盐度增加而线性减少。(2)湾内养殖和自然生态系统输出导致 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 涨憩浓度大于落憩浓度, 洪季浓度大于枯季浓度, 从岸向湾 $\text{NO}_2\text{-N}$ 随盐度增加而非线性增加, $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 随盐度增加而平均分布等异常现象, 但沿岸排污口附近 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 呈落憩浓度大于涨憩浓度。(3)湾内养殖和沿岸排污输入的高浓度 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$, 是三沙湾水质严重污染和富营养化的主要原因, 湾内养殖引起的高浓度 $\text{NO}_2\text{-N}$ 是引起三沙湾“营养多藻类少灾害多”这一独特的生态特征的主要因素。

关键词: 三沙湾; 亚硝酸氮异常; 营养盐; 富营养化; 生态学。

中图分类号: P9

文章编号: 1000-2383(2021)11-4107-11

收稿日期: 2020-10-21

Abnormalities, Mechanisms and Effects of Nitrite Nitrogen, Ammonia Nitrogen and Phosphate in Sansha Bay

Lin Mudong¹, Yu Junjie^{2*}, Liu Xiaoqiang¹, Niu Shujie¹, Tong Meng¹, Guo Huiting¹, Li Maotian^{1,3}

1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China
2. Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, China
3. Institute of Eco-Chongming, Shanghai 202162, China

Abstract: Sansha Bay in East Fujian is the most typical closed bay where many rivers flows into. It is the largest cage breeding base for *Pseudosciaena crocea* in the world and one of most important fishery breeding bases in China. However, several surveys have found that the algae production in this bay is far low compared to other bays, which presents the unique ecological characteristics of “more nutrients and less algae”, but the mechanism has not been discussed in-depth. Using fixed-stations and large-scale navigation methods, in this study it investigated the tidal movement and spatial distribution of five nutrients (active silicate ($\text{SiO}_3\text{-Si}$), nitrate nitrogen ($\text{NO}_3\text{-N}$), nitrite nitrogen ($\text{NO}_2\text{-N}$), ammonia nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) and active phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$)) in 2018–2020. The results show follows. (1) The upstream input causes the ebb concentration of $\text{SiO}_3\text{-Si}$

基金项目: 中国地质调查局项目(No.DD20189505); 国家自然科学基金项目(No.41671007); 国家重点研发计划项目(Nos.2016YFE0133700, 2017YFC0506002)。

作者简介: 林沐东(1996-), 男, 硕士, 主要从事河口海岸动力、沉积地貌过程研究。ORCID: 0000-0002-9065-9081. E-mail: 51183904051@stu.ecnu.edu.cn

* 通讯作者: 于俊杰, E-mail: 25320701@qq.com

引用格式: 林沐东, 于俊杰, 刘晓强, 等, 2021. 三沙湾亚硝酸氮、氨氮、磷酸盐的异常、机制及影响. 地球科学, 46(11):4107-4117.

and $\text{NO}_3\text{-N}$ to be greater than the rise concentration, and they decrease linearly from the shore to the bay with salinity. (2) The aquaculture in the bay and the output of the natural ecosystem cause the rise concentrations of $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, and $\text{PO}_4\text{-P}$ to be greater than the ebb concentrations, and the concentration in flood season is greater than that in the dry season. $\text{NO}_2\text{-N}$ increases nonlinearity with salinity from the shore to the bay instead of it is an abnormal phenomenon that $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ are evenly distributed along with the increase of salinity. However, the fall concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ near the coastal sewage outlet are greater than the rise concentration. (3) The high concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ imported from sewage discharge in the bay and coastal areas are the main cause of serious water pollution. Eutrophication in the Sansha Bay is the main factor of the unique ecological characteristics of “more nutrients and less algae”.

Key words: Sansha Bay; abnormal nitrite nitrogen; nutrients; eutrophication; ecology.

0 引言

深入认识水域营养盐及富营养化变化、影响及其机制,是海岸带生态环境保护和资源利用的基础,也是海洋环境科学关注的主要问题(Wang *et al.*, 2012; Avigliano and Schenone, 2016; Zhang *et al.*, 2016).三沙湾位于福建省宁德市东南部,由东冲半岛、鉴江半岛合抱成口小腹大的海湾,水域面积为 570 km^2 ,唯一出水的东冲口宽度仅 3 km 左右(中国海湾志编纂委员会, 1994),周边有杯溪、交溪、霍童溪、大金溪等 10 余条河流汇入(朱峰等, 2013),是一个典型的多河流汇入的封闭型海湾.封闭的环境和充足的营养盐使得三沙湾成为世界上最大的大黄鱼网箱养殖基地和全国最主要的渔业养殖基地之一(石宁, 2008).随着湾内养殖和陆域污染排放急剧增加,湾内水体富营养化问题日趋严重(黄标等, 2002; 刘义峰, 2013; 王萱等, 2019),但是近期数次现场调查却发现该湾叶绿素含量与初级生产力都较低,甚至低于仪器的检出限,查阅文献发现三沙湾的叶绿素含量低于同期临近海湾的平均值 $60\% \sim 80\%$,但对于其机制都没有深入讨论(蔡玉婷, 2010; 林吓宁, 2014).尽管藻类含量和叶绿素少,但三沙湾的养殖灾害却不断增加(李雪丁, 2012; 朱峰等, 2013).对于三沙湾“营养多藻类少养殖灾害多”这种独特的特征和机制的认识尚很不充分,深入认识营养盐、藻类、养殖灾害之间的关系,是改善三沙湾水质、提高渔业养殖效益、推进生态保护、合理开发资源的迫切需求,本研究通过 2018—2020 年定点和大面走航方式,对洪枯季三沙湾的五项营养盐(活性硅酸盐($\text{SiO}_3\text{-Si}$)、硝酸氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝酸氮($\text{NO}_2\text{-N}$)、氨氮($\text{NH}_4\text{-N}$)、活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$))的潮汐运动及空间分布进行详细的调查,结合三沙湾的历史调查资料,拟揭示三沙湾营养盐的异常、机制及

影响,探讨营养盐、藻类、养殖灾害之间的关系,旨在为三沙湾水质和生态保护提供参考依据.

1 资料与方法

1.1 调查时间与布置

调查项目分别于 2018 年 6 月、2019 年 3 月和 2020 年 6 月对三沙湾水质(5 项营养盐)进行了定点和大面走航调查.其中 2018 年 6 月进行了大金溪河口定点(S1)营养盐潮汐变化调查,2019 年 3 月进行了 5 个断面 30 个大面站(1'~30')营养盐调查,2020 年 6 月进行了交溪(S2)和盐田港(S3)2 个定点营养盐潮汐变化调查,同时开展了 4 个断面 42 个大面站(1~42)营养盐调查(图 1).

1.2 样品采集与分析

水样采集方法依据《海洋调查规范 GB/T12763-2007》执行,每个站点先使用 5 L 不锈钢 NISKIN 采水器采集表层水样,然后使用 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后,注入 50 mL 高密度聚乙烯瓶并滴入 0.5 mL 氯化汞保存,避光低温保存至室内分析.高密度聚乙烯瓶提前用 $10\% \text{ HCl}$ 浸泡 3 d 后并洗净.取样同时,每个站点现场用光学后向散射浊度仪(OBS-3A)进行温度、盐度和深度的测量.

样品带回实验室,利用荷兰 Skalar 公司的 San++ 连续流动分析仪测定营养盐浓度,每项营养盐分析方法依据《海洋监测规范 GB17378-2007.4》,分别为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 采用 Cd-Cu 还原法, $\text{NO}_2\text{-N}$ 采用重氮偶氮比色法, $\text{NH}_4\text{-N}$ 采用靛酚蓝法, $\text{PO}_4\text{-P}$ 采用磷钼蓝法, $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 采用硅钼蓝法.实验用水均为 Milli-Q 水,实验过程中实施质量控制,分析误差小于 5% ,其中通过用所测工作曲线对标准样品进行多次测量,找出误差.

1.3 数据整理与评价

定点观测数据按时间绘图比较,大面站数据首

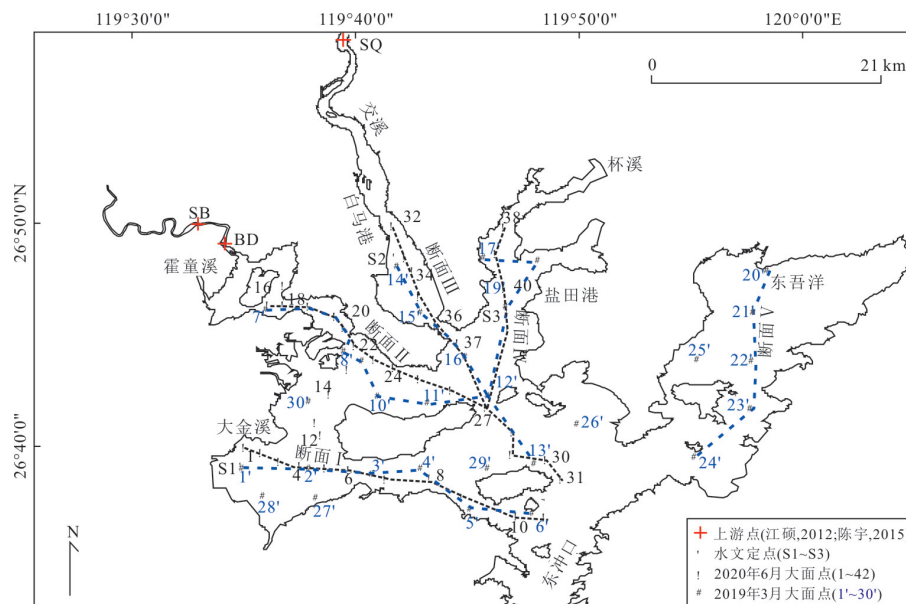


图 1 三沙湾水质采样和调查点分布

Fig.1 Distribution of surface water samples in the Sansha Bay

I ~ V 表示 5 个断面

表 1 潜在性富营养化评价表

Table 1 Classification of potential nutrient levels

等级	富营养级	DIN($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	PO ₄ -P ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	N:P
I	贫营养	<14.28	<0.97	8~30
II	中度营养	14.28~21.41	0.97~1.45	8~30
III	富营养	<21.41	<1.45	8~30
IV _P	磷限制中度营养	14.28~21.41		<30
V _P	磷中等限制潜在性富营养	<21.41		30~60
VI _P	磷限制潜在性富营养	<21.41		<60
IV _N	氮限制中度营养		0.97~1.45	<8
V _N	氮中等限制潜在性富营养		<1.45	4~8
VI _N	氮限制潜在性富营养		<1.45	<4

注:郭卫东等(1998).

先使用 ArcGIS10.5 反距离权重法插值绘制空间分布图,其次,按断面点绘制断面图,最后利用 SPSS 21.0 对营养盐和盐度进行回归相关分析.

对于营养盐数据,本文先根据《海水水质标准 GB3097-1997》对三沙湾水质进行了评价(一类海水:无机氮(DIN) $\leq 0.20\text{ mg/L}$ ($14.28\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),活性磷酸盐(PO₄-P) $\leq 0.015\text{ mg/L}$ ($0.484\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);二类海水:无机氮 $\leq 0.30\text{ mg/L}$ ($21.42\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),活性磷酸盐 $\leq 0.03\text{ mg/L}$ ($0.97\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);三

类海水:无机氮 $\leq 0.40\text{ mg/L}$ ($28.57\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),活性磷酸盐 $\leq 0.03\text{ mg/L}$ ($0.97\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);四类海水:无机氮 $\leq 0.50\text{ mg/L}$ ($35.7\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),活性磷酸盐 $\leq 0.045\text{ mg/L}$ ($1.45\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).其中无机氮含量为 NO₃-N、NO₂-N 和 NH₄-N 含量之和;其次采用郭卫东的“潜在性富营养化评价方法”(表 1),对三沙湾水体的营养等级进行了评价.因为目前的单项指标评价法、综合指数评价法和模糊数学评价法(彭云辉与王肇鼎,1991;郭卫东等,1998;林晓娟等,2018)等方法,都未能按照富营养化自然发展阶段进行划分,而郭卫东的评价方法除了能够评价富营养化等级(营养盐限制水平的发展阶段),也能兼顾潜在性富营养化水平.

2 结果与分析

2.1 营养盐的潮汐变化

3 个近岸河口定点站涨落潮的潮差和流速范围分别为 4.8~7.0 m 和 0.11~0.72 m/s,涨落潮的盐度范围为 12.8‰~28.1‰(图 2).

3 个定点站的 SiO₃-Si、NO₃-N 均呈现落潮浓度随盐度减小不断增加,涨潮浓度随盐度增加不断减少,落憩大于涨憩,落憩/涨憩比值范围为 1.19~2.86 和 1.20~1.70 (表 2),但 NO₂-N 均呈涨潮浓度大于落潮浓度,落憩/涨憩比值范围为 0.48~0.96.S1 的 NH₄-N、PO₄-P 落憩/涨憩比值分别为 2.58 和 1.75,呈落憩

表 2 三个定点五项营养盐的落憩/涨憩比值

Table 2 Five nutrients of three fixed-stations fall rest/rise rest ratio

	SiO ₃ -Si	NO ₃ -N	NH ₄ -N	PO ₄ -P	NO ₂ -N
S1-大金溪	2.86	1.20	2.58	1.75	0.96
S2-白马港	1.77	1.44	0.30	0.70	0.48
S3-盐田港	1.19	1.38	0.69	0.50	0.62

大于涨憩,但 S2、S3 的 NH₄-N、PO₄-P 却呈涨憩大于落憩,分别为 S2 的 0.30 和 0.70, S3 的 0.69 和 0.50.

2.2 营养盐洪枯季的空间分布及其与盐度的关系

大面站资料表明,三沙湾盐度从岸向

海呈明显增加特征,其高值区域在东冲口区域,盐度增加幅度(起点和终点差值)为 14%~20%. SiO₃-Si、NO₃-N 从岸向海均呈显著减少特征,其高值区域主要分布在交溪、盐田港、霍童溪和大金溪河口,5 个断面上洪枯季 SiO₃-Si、NO₃-N 减少幅度分别为 20~111.6 μmol·L⁻¹ (52%~86%)、20~30 μmol·L⁻¹ (67.5%~83.3%). 另外,枯季 SiO₃-Si、NO₃-N 浓度均显著高于洪季,断面平均值高出幅度分别为 12.5~34.7 μmol·L⁻¹ (30%~63%)、12.3~23.2 μmol·L⁻¹ (31%~96%); NO₃-N 洪枯季均为 DIN 的主要成分(图 3 和图 4).

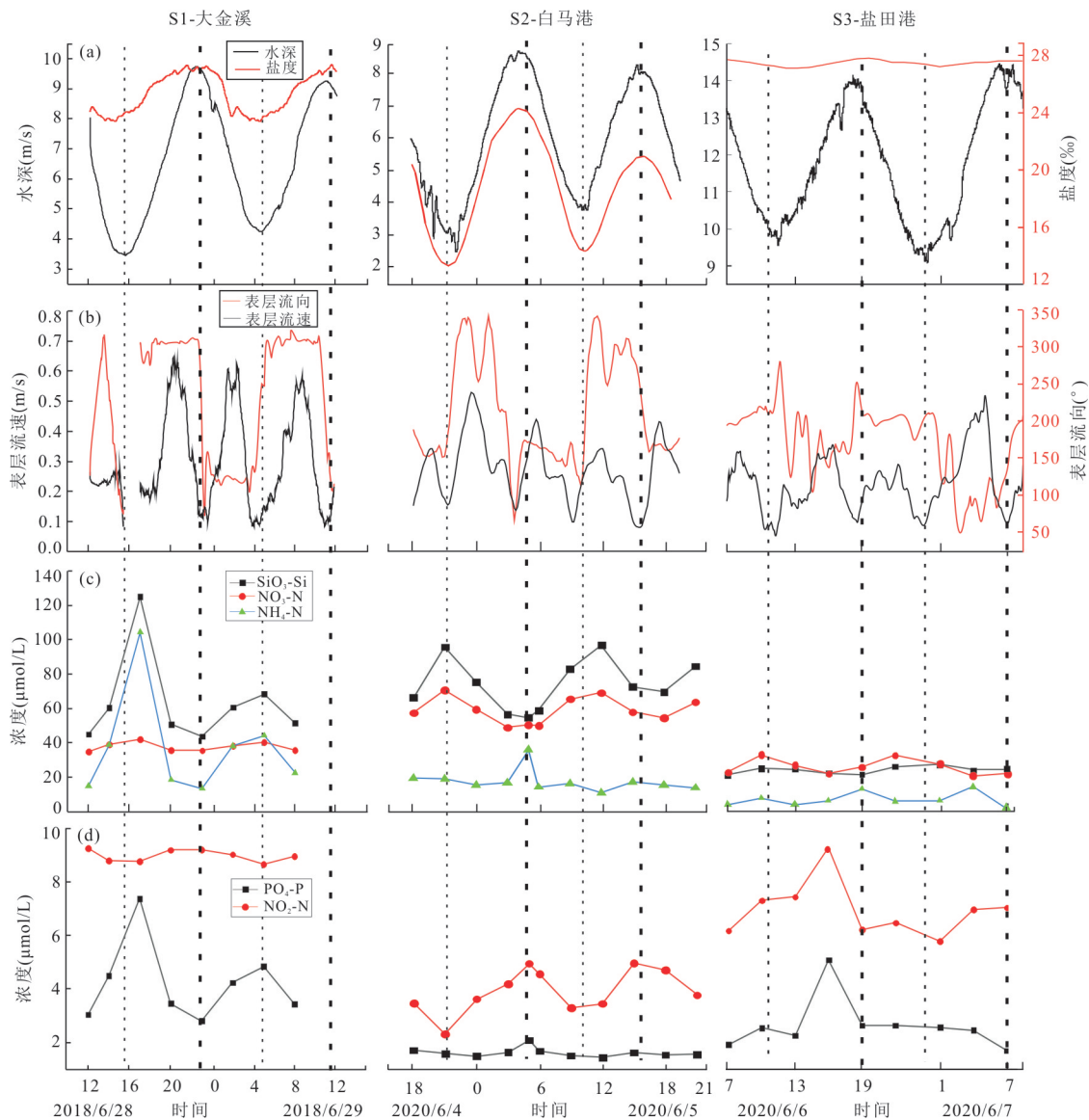


图 2 定点站水文和营养盐的潮汐变化

Fig.2 Tidal changes of hydrology and nutrients at fixed stations

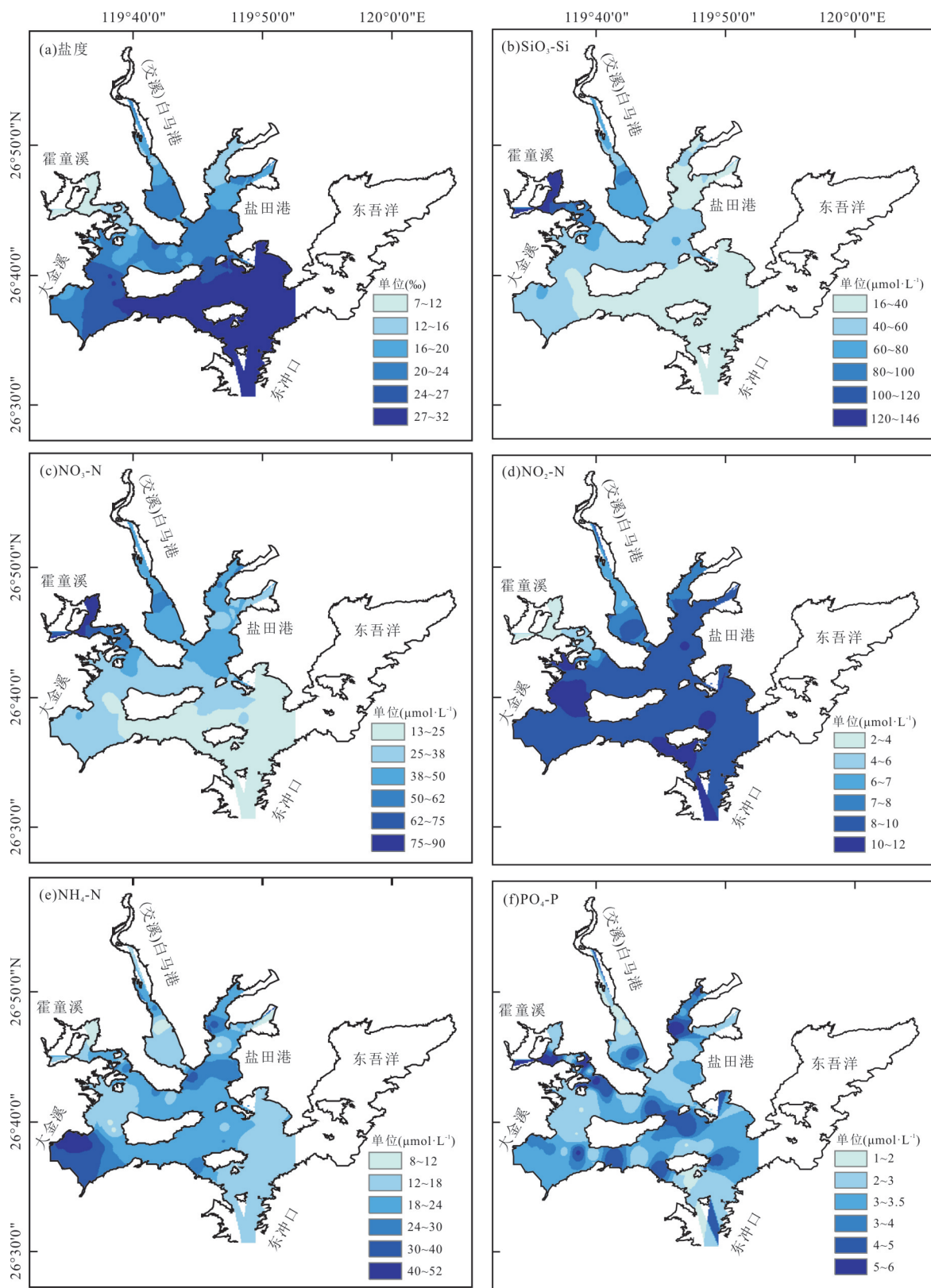


图3 2020年6月份三沙湾表层水体盐度与5项营养盐空间分布特征

Fig.3 Spatial distribution of salinity and nutrients in surface water of the Sansha Bay in flood season

$\text{NO}_2\text{-N}$ 洪季从岸向海呈显著增加趋势,其高值区位于青山岛周边养殖区域,枯季从岸向海呈微弱

减少趋势;值得注意的是, $\text{NO}_2\text{-N}$ 洪季浓度显著大于枯季,其平均值高出幅度分别为 5.4~7.2 $\mu\text{mol}\cdot$

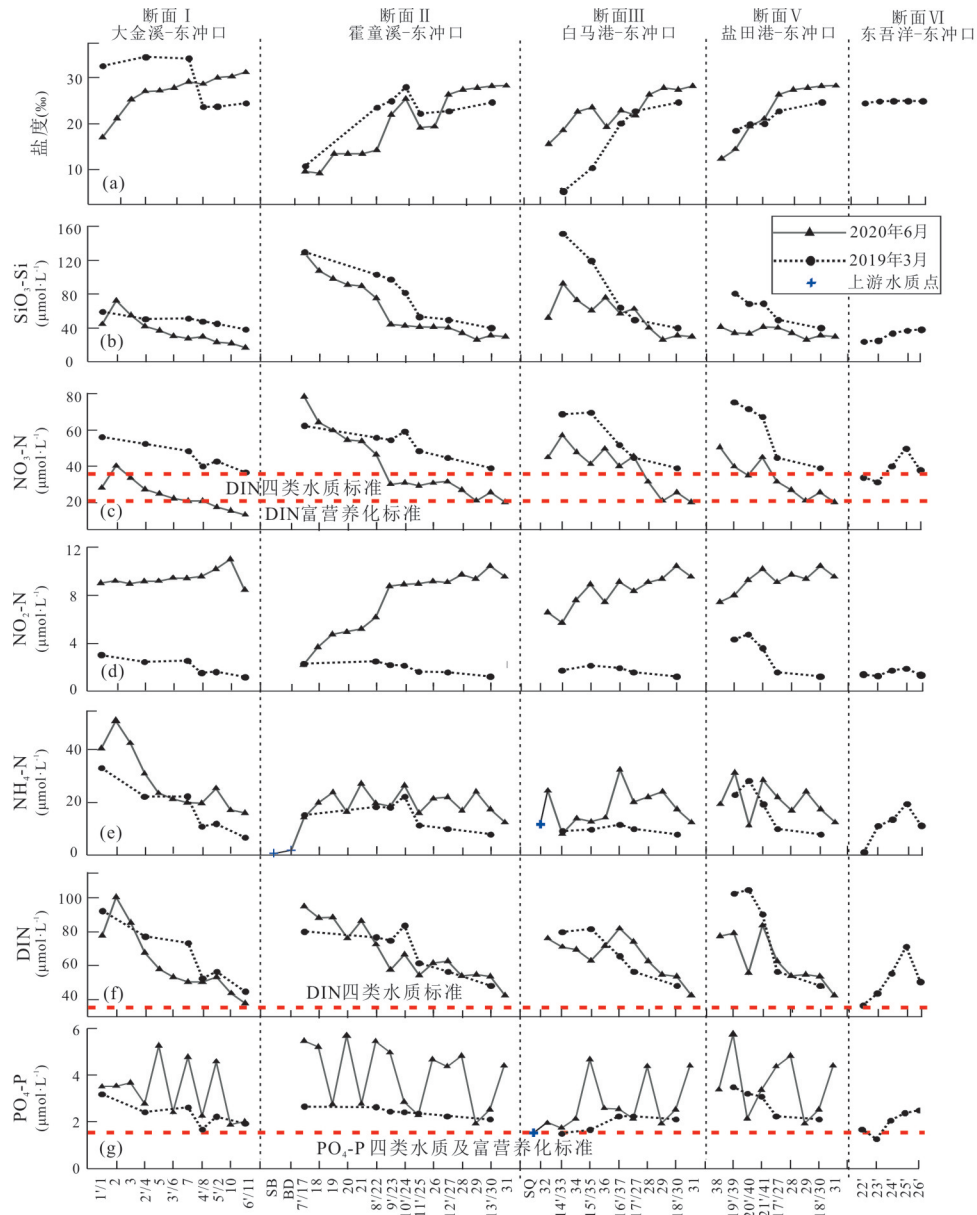


图4 三沙湾由陆向海五个断面的水质分布变化

Fig.4 Changes of nutrients from land to sea along five sections in the Sansha Bay

L^{-1} (239%~402%)。洪季 NO_2-N 占 DIN 的平均比值达到 14.4%，远超出枯季平均比值 2.95%。

NH_4-N 、 PO_4-P 洪枯季从岸向海总体上呈微弱减少趋势，但是断面 III 和 V 从岸向海却呈增加趋势。其次，洪季 NH_4-N 、 PO_4-P 浓度均大于枯季，其断面平均值高出幅度范围分别为 4.5~8.7 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (31%~92%) 和 0.9~1.6 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (34%~67%)。另外，霍童溪上游的 NH_4-N 浓度分别为 1.4 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (SB 站) 和 2.2 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (BD 站)，交溪上游 SQ 站的 NH_4-N 和 PO_4-P 浓度分别为 12.8 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 和 2.3 $\mu mol \cdot L^{-1}$ (江硕, 2012; 陈宇, 2015)，三沙湾入

湾河流上游 NH_4-N 、 PO_4-P 浓度普遍小于湾内的平均值 21.2 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 和 3.6 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 。

大面站 SiO_3-Si 、 NO_3-N 随盐度增加而呈线性减少特征，其相关系数 R^2 分别达到 0.75 和 0.77； NO_2-N 随盐度增加却呈线性增加的特征， R^2 达到 0.66； NH_4-N 、 PO_4-P 随盐度增加变化趋势不明显，即与盐度基本没有关系，或者不受盐度控制，相关系数只有 0.04 和 0.07 (图 5)。

2.3 水质及富营养化评价

枯季 30 个大面站 DIN 范围为 43.6~104.6 $\mu mol \cdot L^{-1}$ ，平均值为 69.9 $\mu mol \cdot L^{-1}$ ，均大于

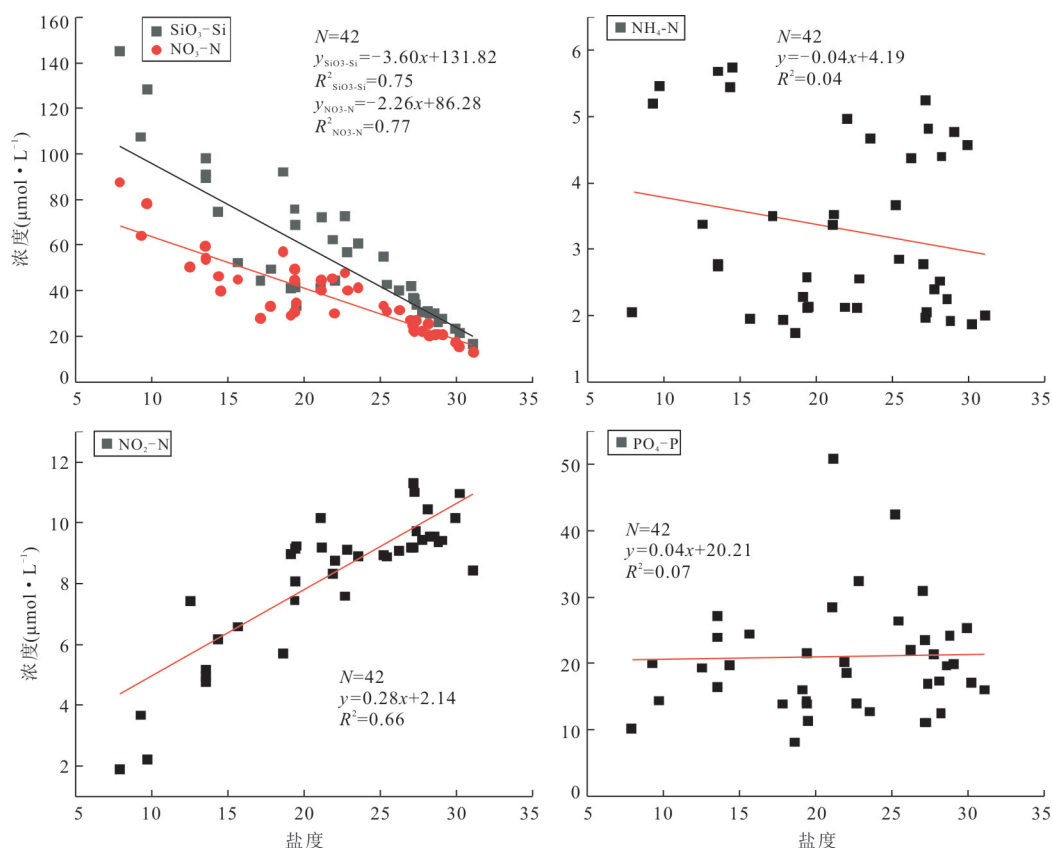


图5 洪季三沙湾营养盐和盐度的关系

Fig.5 The relationship between nutrients and salinity in the Sansha Bay of flood season

$35.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (四类水质 DIN 阈值), DIP 范围为 $1.2\sim 3.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 $2.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 仅有一个点低于 $1.45 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (四类水质 $\text{PO}_4\text{-P}$ 阈值) (图 4). 洪季 42 个大面站 DIN 范围为 $37.8\sim 100.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $66.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} < 35.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DIP 范围为 $1.74\sim 5.75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $3.32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} < 1.45 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 综上, 三沙湾洪枯季水质均超过四类水质.

洪枯季共计 72 个大面站 DIN 均超过 $21.41 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (富营养阈值), DIN/DIP 均 < 8 (氮限制阈值), 其中, 枯季 DIN/DIP 范围为 $20.4\sim 53.2$, 平均值为 30.02 , 其中 DIN/DIP < 30 (磷限制阈值) 或接近 30 的站位达到了 40% (图 4); 洪季 DIN/DIP 范围为 $9.6\sim 48.7$, 平均值为 22.89 , DIN/DIP < 30 或接近 30 的站位达到了 33%, 根据潜在性富营养化标准 (表 1) 判断, 三沙湾水体均处于非氮限制-部分存在磷中等限制的富营养阶段 (V_P).

3 讨论

从物源来看, 三沙湾内营养盐的变化主要受

流域、沿岸等陆域输入和湾内输入共同驱动. 但三沙湾五项营养盐的潮汐变化、空间分布及洪枯季变化均呈现显著差异 (图 2~图 4), 说明营养盐变化的主要驱动机制存在着显著的差异.

3.1 流域输入及海水稀释导致的营养盐变化和分布

3 个近岸河口定点站的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 落潮浓度不断增加, 涨潮浓度不断减少, 落憩大于涨憩的结果 (图 2), 表明这些营养盐从陆域输入浓度大于湾内浓度, 其物源主要来自陆域输入. 首先, 大面站的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在季节上呈洪季浓度小于枯季 (图 4), 表明其季节的变化受径流量稀释控制, 三沙湾洪季 (4~9 月) 降水量为 1468 mm , 占全年降水的 72.9%, 而枯季 (10 月~翌年 3 月) 占全年的 27.1% (中国海湾志编纂委员会, 1994), 洪季是枯季的 2.7 倍, 稀释了以流域输入为主的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度, 导致其浓度低于枯季. 其次, 大面站的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在空间上表现出从岸向湾内逐步减少的分布, 尤其随盐度增加而线性减少的结果 (图 4), 表明其在湾内的分布也受盐水的稀释控制. 这种特征又称为

“保守性”特征(于立霞等, 2011; 杨斌等, 2012), 说明其在湾内通过生物物理化学过程移出或转化移入的影响十分微小, 即湾内自然和养殖生态系统很少产生额外的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 物质. 其本质是水域营养盐主要受外部输入物源影响, 水域自身生态生态系统内源性输入对其影响很小.

3.2 湾内养殖导致 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 异常

除 S1 大金溪站的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 呈落憩大于涨憩外, 其余 2 站的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 均呈涨憩大于落憩(图 2), 这个结果表明其从陆域输入浓度小于湾内浓度, 营养盐的物源主要来自湾内. 其次大面站 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在季节上却呈洪季浓度普遍大于枯季(图 4), 表明其浓度不受洪季径流量控制, 而主要受湾内自身排放控制. 交溪及霍童溪上游的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度都小于湾内的结果(陈宇, 2015; 江硕, 2012), 也表明湾内的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 高浓度主要来自湾内养殖.

大面站上枯季的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和洪枯季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度总体上呈从岸向湾内稍微减少, 其随盐度增加无明显变化趋势(图 4). 但洪季 $\text{NO}_2\text{-N}$ 从岸向湾内显著增加, 随盐度增加而增加的结果, 表明湾内 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的分布不再主要受盐度稀释作用控制, 而呈现异常的“非保守性”特征(张经, 2009). 在辽河口、长江口、闽江口、九龙江等河口海岸区域, 尽管 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 也都呈现非保守型特征, 但其与盐度的关系总体上呈负相关(王正方等, 1983; 张远辉等, 1999; 叶翔等, 2011; 于立霞等, 2011; 杨斌等, 2012). 三沙湾 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 随盐度增加无趋势变化, 尤其是 $\text{NO}_2\text{-N}$ 随盐度增加而增加的特征, 均与其他河口和海湾有显著差异.

这种显著差异与养殖密度随盐度增加而增加密切相关, 因为近岸水体浑浊, 不适合鱼排养殖, 随盐度与水深增加, 悬浮物浓度减少, 鱼排养殖密度逐渐增加, 且洪季期间养殖投放饵料强度大. 首先, 每生产 1 t 鱼, 其排泄物中约有 40 kg 的 DIN、其饵料中约有 78 kg 的 DIN 进入水体(Hall *et al.*, 1992), 每平方千米网箱养殖中, 投放饵料中的总磷有 77%~88% 进入养殖环境中(Phillips *et al.*, 1985). 本文根据 2018 年高分遥感数据调查, 发现全湾养殖面积为 388 km², 占总面积的 68%. 每年大约有 4 万多人工作在 23 万多个渔排和网箱上, 每年生产养殖约 22 万 t 鱼类、20 多万 t 贝类. 养殖生产过程中伴随着大

量的饵料及养殖生物和人的排放, 必然产生大量的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ (李耕等, 2019; 任梦梦等, 2020), 同时, 湾内丰富的营养物质也导致浮游生物以及微生物大量繁殖(Black *et al.*, 1997; Hall *et al.*, 1992), 其死亡和分解也会产生大量 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ (韦蔓新等, 2001; 王文涛等, 2016). 其次, 封闭型海湾条件导致湾内高浓度营养盐输出和交换能力较弱. 另外, 随着盐度的增加, 由于硝化细菌对于盐度的耐受度不如亚硝化菌, 并且繁殖速度较慢, 数量也相对较少, 导致了 $\text{NO}_2\text{-N}$ 向 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的转化过程中出现富余而逐渐累积(李梅等, 2007), 湾内高盐度环境也进一步促进悬浮颗粒和沉积物释放出 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ (叶翔等, 2011). 因此, 湾内养殖为主的因素导致三沙湾 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 独特的非保守性行为与洪季 $\text{NO}_2\text{-N}$ 随盐度增加而增加的异常特征(图 5b).

3.3 沿岸输入导致的 S1 站 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 异常

$\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在 S1 站的落憩/涨憩比值大于 1, 而在 S2、S3 站的比值小于 1, 并且 S1 站 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度不但远高于 S2、S3 站, 其 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度甚至高于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的结果(图 2c, 2d, 表 2), 表明 S1 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 主要来自于上游宁德市输入, 而 S2、S3 主要来自下游湾内. 因为在长期自我净化自然水体中, $\text{NH}_4\text{-N}$ 大多硝化为 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ 也大多被生物吸收, $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度一般均小于 0.02 mg/L(二类水质标准). 在经过长距离运输的河水中, 即使河水接受大量废污输入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4\text{-P}$, 其 $\text{NH}_4\text{-N}$ 也会在长距离运输中充分硝化, 导致其浓度远低于 $\text{NO}_3\text{-N}$, 其 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{DIN}$ 的比值也不高, 如长江、黄河干流等主要地表水体中 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{DIN}$ 比值为 7.7%(王文涛等, 2016) 和 10%(殷京玉等, 2017), 但是 S1 站 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度高于 S2、S3 站, 以及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度大于 $\text{NO}_3\text{-N}$, 其 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{DIN}$ 平均比值高达 44%. 因此, 这种结果说明水体中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度只能来自附近沿岸输入(宁德城区废污排放输入), 尚未经过充分硝化. 这也证明宁德市城市的污水处理水平比较低.

3.4 湾内养殖和沿岸输入对水质、富营养化及生态环境的影响

综上所述可以看出, 三沙湾中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 主要来自流域, 而 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 主要来自湾内养殖和沿岸输入, 这种物源差异对湾内的水质、富营养化及生态环境产生深远影响.

首先,虽然 S1 和 S2 定点站的仅 $\text{NO}_3\text{-N}$ 一项浓度就大于 DIN 四类水质的阈值 ($35.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),但 S3 却小于 $35.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且大部分大面站洪季 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度小于 $35.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的结果,表明仅凭流域输入 $\text{NO}_3\text{-N}$,三沙湾水质尚不至于恶化到四类水质。但湾内养殖和沿岸输入的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 导致 DIN 浓度远超出四类水质(图 2 和图 4)。

其次,3 个河口站和大面站洪枯季 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度均大于 $21.41 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (富营养下限)的结果,表明仅凭流域输入 $\text{NO}_3\text{-N}$,三沙湾水质就达到富营养化水平,但湾内养殖和沿岸输入的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 导致洪枯季大面站 DIN/DIP 比值均 <8 (氮限制阈值),且有 30%~40% 的站点 <30 (磷限制阈值),是导致三沙湾水体处于非氮限制-磷中等限制的富营养阶段 (V_p) 的原因。

另外, $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 是毒性物质,能显著抑制浮游植物的生产 (Parker *et al.*, 2012),湾内养殖和沿岸输入导致湾内存在高浓度 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$,不仅会对鱼虾贝等生物产生直接的毒害,而且能够诱发多种疾病,从而影响鱼虾类的正常生长(董玉波和戴媛媛, 2011; 寇红岩等, 2014)。此外,湾内 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的高浓度与有机质的分解密切相关,夏季高温有机质的分解将消耗大量水中氧气,导致湾内溶解氧含量减少(奚珊珊等, 2016; 沈帅等, 2017)。低氧的环境加上高浓度 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 环境,会迅速滋生水体有毒有害病菌和病毒,导致养殖灾害频发(刘双印, 2014)。因此,湾内养殖和沿岸输入导致高浓度的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 环境,是湾内“营养多藻类少灾害多”的主要因素。

4 结论

(1) 三沙湾湾内 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 从岸向海显著减少,呈现强烈的保守性特征; $\text{NO}_2\text{-N}$ 从岸向海随盐度增加而增加,同 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的分布呈非保守性特征,这种特征与湾内养殖密切相关。

(2) 宁德市污水排放导致排污口附近区域 (S1 站) $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 呈落憩大于涨憩,与 S2、S3 相反,S1 站的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度甚至超过 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。

(3) 湾内养殖和沿岸输入导致三沙湾水质超出四类水质标准,处于非氮限制-磷中等限制的富营养阶段,高密度养殖造成的高浓度 $\text{NO}_2\text{-N}$ 是形成湾内“营养多藻类少灾害多”的主要因素之一。

致谢:感谢审稿人和编辑提出的宝贵意见和建议!

References

- Avigliano, E., Schenone, N., 2016. Water Quality in Atlantic Rainforest Mountain Rivers (South America): Quality Indices Assessment, Nutrients Distribution, and Consumption Effect. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15): 15063–15075. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6646-9>
- Black, E., Gowen, R., Rosenthal, H., et al., 1997. The Costs of Eutrophication from Salmon Farming: Implications for Policy—A Comment. *Journal of Environmental Management*, 50: 105–109. <https://doi.org/10.1006/jema.1996.0096>
- Cai, Y.T., 2010. Distribution of Chlorophyll a and Primary Productivity in Fujian Coastal Water. *Journal of Agro-Environment Science*, 29(S1): 174–179 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y., 2015. Study on Fuzzy Comprehensive Evaluation of Water Quality of Jiaoxi Stream. *Hydraulic Science and Technology*, (4): 6–10 (in Chinese).
- China Gulf History Compilation Committee, 1994. China Gulf History—Volume Seven—North Bay of Fujian Province. China Ocean Press, Beijing (in Chinese).
- Dong, Y.B., Dai, Y.Y., 2011. Research Survey of Toxic Effects of Nitrite to Aquatic Animals. *Journal of Aquaculture*, 32(4): 28–32 (in Chinese with English abstract).
- Guo, W.D., Zhang, X.M., Yang, Y.P., et al., 1998. Potential Eutrophication Assessment for Chinese Coastal Waters. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 17(1): 64–70 (in Chinese with English abstract).
- Hall, P., Holby, O., Kollberg, S., et al., 1992. Chemical Fluxes and Mass Balances in a Marine Fishcagefarm. IV Nitrogen. *Marine Ecology Progress Series*, 89: 81–91. <https://doi.org/10.3354/meps089081>
- Huang, B., Qian, L.M., Liu, J.F., 2002. Nutrient Salts Content and Eutrophication Assessment for Sanduao Sea Area, Fujian. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 21(4): 411–415 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, S., 2012. Research on Water Pollution Characteristics of Main Rivers in Fujian and Inland Rivers of Fuzhou City (Dissertation). Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, 66 (in Chinese with English abstract).
- Kou, H.Y., Xian, J.A., Guo, H., et al., 2014. Research Progress of Toxic Effects of Nitrite on Shrimp. *Marine Sciences*, 38(2): 107–115 (in Chinese with English abstract).
- Li, G., Han, Z.W., Shen, C.H., et al., 2019. Distribution Characteristics and Causes of Nitrate in Waters of Typical Small Karst Catchment: A Case of the Houzhai River Catchment. *Earth Science*, 44(9): 2899–2908 (in Chi-

- nese with English abstract).
- Li, M., Zheng, X.L., Li, L.L., 2007. Effects of Salinity on the Nitrification of Activated Sludge before and after Acclimation. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 1(10): 108–111 (in Chinese with English abstract).
- Li, X.D., 2012. Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters during the Last 10 Years. *Environmental Science*, 33(7): 2210–2216 (in Chinese with English abstract).
- Lin, X.J., Gao, S., Zhang, T.Y., et al., 2018. Researching Progress and Application Status of Eutrophication Evaluation Method of Seawater. *Advances in Earth Science*, 33(4): 373–384 (in Chinese with English abstract).
- Lin, X. N., 2014. Investigation of Chlorophyll a and Primary Productivity in Baima Port, Sansha Bay, Fujian Province. *Science & Technology Information*, 12(16): 231–232 (in Chinese).
- Liu, S. Y., 2014. Prediction and Early - Warning of Water Quality in Aquaculture Based on Computational Intelligence (Dissertation), China Agricultural University, Beijing, 137 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.F., 2013. Study on Distributions and Eutrophication of Phosphorus in the Sansha Bay. *Environmental Protection Science*, 39(4): 43–47 (in Chinese with English abstract).
- Parker, A. E., Dugdale, R. C., Wilkerson, F. P., 2012. Elevated Ammonium Concentrations from Wastewater Discharge Depress Primary Productivity in the Sacramento River and the Northern San Francisco Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 64(3): 574–586. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.12.016>
- Peng, Y.H., Wang, Z.D., 1991. Evaluation of the Eutrophication Level of the Pearl River Estuary. *Marine Environmental Science*, 10(3): 7–13 (in Chinese).
- Phillips, M.J., Beveridge, M.C.M., Ross, L.G., 1985. The Environmental Impact of Salmonid Cage Culture on Inland Fisheries: Present Status and Future Trends. *Journal of Fish Biology*, 27: 123–137.
- Ren, M.M., Huang, F., Hu X.N., et al., 2020. Characteristics and Sources of Dissolved Inorganic Carbon and Nitrate in Lijiang River Basin. *Earth Science*, 45(5): 1830–1843 (in Chinese with English abstract).
- Shen, S., Ma, T., Du, Y., et al., 2017. Dynamic Variations of Nitrogen in Groundwater under Influence of Seasonal Hydrological Condition in Typical Area of Jianghan Plain. *Earth Science*, 42(5): 674–684 (in Chinese with English abstract).
- Shi, N., 2008. Research on the Impact of Human Development and Utilization on the Changes of Sansha Bay Water Environment Quality (Dissertation). Hohai University, Nanjing (in Chinese with English abstract).
- Wang, W.T., Cao, X.H., Yuan, Y.Q., et al., 2016. Variation and Controlling Factor of Nutrient Distribution in Changjiang River Estuary and Adjacent Areas in 2012. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 47(4): 804–812 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X., Liu, Y.F., Guo, W., 2019. Evaluation of Environmental Quality and Change Trend in Sansha Bay Mariculture Area in Recent Ten Years. *Journal of Fisheries Research*, 41(6): 519–525 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. J., Liu, D. Y., Dong, Z. J., et al., 2012. Temporal and Spatial Distributions of Nutrients under the Influence of Human Activities in Sishili Bay, Northern Yellow Sea of China. *Marine Pollution Bulletin*, 64(12): 2708–2719. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.024>
- Wang, Z.F., Yao, L.K., Ruan, X.Z., 1983. Distribution and Change Characteristics of Nutrients (N, P, Si) in the Yangtze River Estuary. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 14(4): 324–332 (in Chinese with English abstract).
- Wei, M.X., Lai, T.H., He, B.M., 2001. Contents and Percentage Composition of Three States of Nitrogen and in Shellfish - Breeding Sea Field of Inner Qinzhou Bay, Guangxi. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 20(4): 441–446 (in Chinese).
- Xi, S.S., Zhou, C.C., Liu, G.J., et al., 2016. Spatial and Temporal Distributions of Nitrogen and Phosphate in the Chaohu Lake. *Environmental Science*, 37(2): 542–547 (in Chinese with English abstract).
- Yang, B., Fang, H.Y., Zhong, Q.P., et al., 2012. Distribution Characteristics of Nutrients and Eutrophication Assessment in Summer in Qinzhou Bay. *Marine Science Bulletin*, 31(6): 640–645 (in Chinese with English abstract).
- Ye, X., Chen, J., Ji, W.D., et al., 2011. Research the Biogeochemical Processes of Nutrients in Minjiang Estuary. *Environmental Science*, 32(2): 375–383 (in Chinese with English abstract).
- Yin, J.Y., Jin, C.J., Shi, X.Y., et al., 2017. Distribution and Seasonal Variation in Dissolved Inorganic Nitrogen of the Yellow Sea in Summer and Autumn of 2013. *Marine Science Bulletin*, 36(1): 74–81 (in Chinese with English abstract).
- Yu, L.X., Jian, H.M., Wang, Z.K., et al., 2011. The Mixing Behavior of Nutrients in Summer at Liaohe Estuary. *Marine Sciences*, 35(12): 68–74 (in Chinese with English abstract).

- Zhang, J., 2009. Basic Principles of Offshore Biogeochemistry. Higher Education Press, Beijing (in Chinese).
- Zhang, L., Shi, Z., Zhang, J. P., et al., 2016. Characteristics of Nutrients and Phytoplankton Productivity in Guangdong Coastal Regions, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1/2): 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.081>
- Zhang, Y. H., Wang, W. Q., Huang, Z. Q., 1999. Salinity Fronts and Chemical Behaviour of Nutrient in Jiulongjiang Estuary. *Marine Environmental Science*, 18(4): 1–7 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, F., Shi, Z. Z., Ling, X. W., et al., 2013. Relationship between Cage Aquaculture and Environmental Quality in Sansha Bay of Ningde. *Marine Science Bulletin*, 32(2): 171–177 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 蔡玉婷, 2010. 福建近海叶绿素 a 和初级生产力的分布特征. *农业环境科学学报*, 29(S1): 174–179.
- 陈宇, 2015. 交溪干流水质模糊综合评价研究. *水利科技*, (4): 6–10.
- 中国海湾志编纂委员会, 1994. 中国海湾志(第七分册)——福建省北部海湾. 北京: 海洋出版社.
- 董玉波, 戴媛媛, 2011. 亚硝酸盐氮对水产经济动物毒性影响的研究概况. *水产养殖*, 32(4): 28–32.
- 郭卫东, 章小明, 杨逸萍, 等, 1998. 中国近岸海域潜在性富营养化程度的评价. *台湾海峡*, 17(1): 64–70.
- 黄标, 钱鲁闽, 刘家富, 2002. 福建三都澳水产养殖区水体氮磷含量及潜在性富营养化程度分析. *台湾海峡*, 21(4): 411–415.
- 江硕, 2012. 福建主要河流及福州城市内河水污染特征研究(硕士学位论文). 福州: 福建农林大学, 66.
- 寇红岩, 冼健安, 郭慧, 等, 2014. 亚硝酸盐对虾类毒性影响的研究进展. *海洋科学*, 38(2): 107–115.
- 李耕, 韩志伟, 申春华, 等, 2019. 典型岩溶小流域水体中硝酸盐分布特征及成因: 以普定后寨河流域为例. *地球科学*, 44(9): 2899–2908.
- 李梅, 郑西来, 李玲玲, 2007. 盐度对活性污泥驯化前后硝化特性的影响. *环境工程学报*, 1(10): 108–111.
- 李雪丁, 2012. 福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析. *环境科学*, 33(7): 2210–2216.
- 林晓娟, 高姗, 仇天宇, 等, 2018. 海水富营养化评价方法的研究进展与应用现状. *地球科学进展*, 33(4): 373–384.
- 林吓宁, 2014. 福建省三沙湾白马港海域叶绿素 a 与初级生产力的调查. *科技资讯*, 12(16): 231–232.
- 刘双印, 2014. 基于计算智能的水产养殖水质预测预警方法研究(博士学位论文). 北京: 中国农业大学, 137.
- 刘义峰, 2013. 三沙湾海水中磷的分布和富营养化研究. *环境保护科学*, 39(4): 43–47.
- 彭云辉, 王肇鼎, 1991. 珠江河口富营养化水平评价. *海洋环境科学*, 10(3): 7–13.
- 任梦梦, 黄芬, 胡晓农, 等, 2020. 漓江流域碳氮同位素组成特征及其来源初探. *地球科学*, 45(5): 1830–1843.
- 沈帅, 马腾, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原典型地区季节性水文条件影响下氮的动态变化规律. *地球科学*, 42(5): 674–684.
- 石宁, 2008. 人类开发利用对三沙湾水环境质量变化的影响研究(硕士学位论文). 南京: 河海大学.
- 王文涛, 曹西华, 袁涌铨, 等, 2016. 2012 年长江口及其邻近海域营养盐分布的季节变化及影响因素. *海洋与湖沼*, 47(4): 804–812.
- 王萱, 刘义峰, 郭伟, 2019. 近十年三沙湾海水增养殖区环境质量状况与变化趋势评价. *渔业研究*, 41(6): 519–525.
- 王正方, 姚龙奎, 阮小正, 1983. 长江口营养盐(N, P, Si)分布与变化特征. *海洋与湖沼*, 14(4): 324–332.
- 韦蔓新, 赖廷和, 何本茂, 2001. 广西钦州内湾贝类养殖海区三氮的含量和百分组成. *台湾海峡*, 20(4): 441–446.
- 奚姗姗, 周春财, 刘桂建, 等, 2016. 巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征. *环境科学*, 37(2): 542–547.
- 杨斌, 方怀义, 钟秋平, 等, 2012. 钦州湾夏季营养盐的分布特征及富营养化评价. *海洋通报*, 31(6): 640–645.
- 叶翔, 陈坚, 暨卫东, 等, 2011. 闽江口营养盐生物地球化学过程研究. *环境科学*, 32(2): 375–383.
- 殷京玉, 金春洁, 石晓勇, 等, 2017. 2013 年夏秋季黄海溶解无机氮的分布及季节变化特征. *海洋通报*, 36(1): 74–81.
- 于立霞, 简慧敏, 王兆锟, 等, 2011. 夏季辽河口各形态营养盐的河口混合行为. *海洋科学*, 35(12): 68–74.
- 张经, 2009. 近海生物地球化学的基本原理. 北京: 高等教育出版社.
- 张远辉, 王伟强, 黄自强, 1999. 九龙江口盐度锋面及其营养盐的化学行为. *海洋环境科学*, 18(4): 1–7.
- 朱峰, 石志洲, 凌信文, 等, 2013. 宁德三沙湾网箱养殖与环境质量的关系. *海洋通报*, 32(2): 171–177.